

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005年3月17日 (17.03.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/023952 A1

- (51) 国際特許分類: C09J 165/00, 161/08, 109/02, B32B 15/06, 25/14
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010829
- (22) 国際出願日: 2003年8月27日 (27.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): NOK 株式会社 (NOK CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-8585 東京都港区芝大門一丁目12-15 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 深澤 清文 (FUKA-SAWA, Kiyofumi) [JP/JP]; 〒251-0042 神奈川県藤沢市辻堂新町四丁目3-1 NOK株式会社内 Kanagawa (JP). 貝瀬 友宏 (KAISE, Tomohiro) [JP/JP]; 〒251-0042 神奈川県藤沢市辻堂新町四丁目3-1 NOK株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 吉田 俊夫, 外 (YOSHIDA, Toshio et al.); 〒150-0022 東京都渋谷区恵比寿南一丁目21-11 ヒルサイド恵比寿202 吉田特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 補正書・説明書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: VULCANIZABLE ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 加硫接着剤組成物

(57) Abstract: A vulcanizable adhesive composition which comprises 100 parts by weight of a phenol-xylylene resin or phenol-biphenyl resin, 10 to 1,000 parts by weight of a resol resin, 0 to 1,000 parts by weight of a phenolic novolak, 10 to 1,000 parts by weight of a green nitrile rubber, and 10 to 500 parts by weight of chlorinated polyethylene. This vulcanizable adhesive composition is effectively applicable to (hydrogenated) nitrile rubbers having a nitrile content of 18 to 48%. It is prevented from decreasing in adhesiveness even when immersed for long in various refrigerants such as a fluorocarbon gas, polyalkylene glycol, and water.

(57) 要約: フェノールキシレリン樹脂またはフェノールビフェニル樹脂100重量部、レゾール型フェノール樹脂約10~1000重量部、ノボラック型フェノール樹脂0~1000重量部、未加硫のニトリルゴム10~1000重量部および塩素化ポリエチレン10~500重量部を含有してなる加硫接着剤組成物。この加硫接着剤組成物は、ニトリル含量が18~48%の(水素化)ニトリルゴムに有効に使用され、さらにフロンガス、ポリアルキレングリコールまたは水などの各種冷媒に長時間浸せきした場合にもその接着性の低下が抑えられる。

## 明 細 書

## 加硫接着剤組成物

## 5 技術分野

本発明は、加硫接着剤組成物に関する。更に詳しくは、金属と(水素化)ニトリルゴムとの加硫接着などに有効に用いられる加硫接着剤組成物に関する。

## 10 背景技術

金属とニトリルゴム(NBR)との接着には、塩化ゴム系またはノボラック型フェノール樹脂系接着剤が用いられている。この内、塩化ゴム系接着剤については金属との接着性がないため、別にフェノール系の下塗り剤を塗布しておくことが必要であり、また高粘度であって塗布作業性が悪く、さらに良好な接着性を得るためには少なくとも $5\mu\text{m}$ 以上の膜厚が必要で、寸法精度の必要な部品や嵌め込み部品などの場合に障害となるといった問題があった。一方、ノボラック型フェノール樹脂系接着剤の場合、ニトリル含有量が30~40%の(水素化)NBRにしか接着しないため適用ゴム範囲が狭く、また硬化剤としてヘキサメチレンジアミンを含有するため、乾燥、焼付け時にガスが発生し、乾燥器内を汚染するといった問題があった。さらに、これらいずれ接着剤も、フロンガス、水、PAG(ポリアルキレングリコール)などの各種冷媒への耐性が悪く、冷媒用シールへの適用が困難であった。

かかる問題点を解決すべく、本出願人は先にレゾール型フェノール樹脂、未加硫NBRおよび塩素化ポリエチレンなどを必須成分とする加硫接着剤組成物を提案している(特開平6-306340号公報、同8-302323号公報)。

しかしながら、これらの加硫接着剤組成物を用いた場合、ニトリル含量30未満の(水素化)NBRについては、良好な接着性が得られるものの、ニトリル含量40以上の(水素化)NBRについては、なお良好な接着性を示すものではなく、また各種冷媒への耐性は上記塩化ゴム系またはフェノール系接着剤よりもすぐれてはいるものの、現在要求されているレベルを満足させるものではなかった。

#### 発明の開示

本発明の目的は、金属と(水素化)ニトリルゴムとの加硫接着に用いられる加硫接着剤組成物であって、ニトリル含量が18~48%の(水素化)ニトリルゴムに有効に使用され、さらにフロンガス、ポリアルキレングリコールまたは水などの各種冷媒に長時間浸せきした場合にもその接着性の低下が抑えられるものを提供することにある。

かかる本発明の目的は、フェノールキシレリン樹脂またはフェノールビフェニル樹脂100重量部、レゾール型フェノール樹脂10~1000重量部、ノボラック型フェノール樹脂0~1000重量部、未加硫のニトリルゴム10~1000重量部および塩素化ポリエチレン10~500重量部を含有してなる加硫接着剤組成物によって達成される。

フェノールキシレリン樹脂は、1,4-ビス(アルコキシメチル)ベンゼンとフェノールまたはその2,4-位に少なくとも1個のメチロール基を有するフェノール誘導体との縮重合反応物であり、実際には市販品、例えば明和化成製品MR-7800等をそのまま用いることができる。また、フェノールビフェニル樹脂は、4,4'-ビス(アルコキシメチル)ビフェニルとフェノールまたはその2,4-位に少なくとも1個のメチロール基を有するフェノール誘導体との縮重合反応物であり、実際には市販品、例えば明和化成製品MR-7850等をそのまま使用することができる。

フェノール樹脂としては、レゾール型フェノール樹脂またはこれにノボラック型フェノール樹脂を併用したものが用いられる。レゾール型フェノール樹脂としては、フェノール類とホルムアルデヒドとをアルカリ性触媒の存在下で縮合反応させることによって得られものが用いられる。

- 5 この際フェノール類としては、フェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、p-第3ブチルフェノール等のフェノール水酸基に対してo-位および／またはp-位に2個または3個の置換可能な核水素原子を有するフェノール類またはこれらの混合物等が用いられ、またアルカリ性触媒としては、アンモニア、アルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム等が用いられ、
- 10 る。これらのレゾール型フェノール樹脂のうち、好ましくはm-クレゾールおよびp-クレゾールの混合物とホルムアルデヒドから製造されたものが用いられる。

- また、ノボラック型フェノール樹脂としては、フェノール類とホルムアルデヒドとを酸性触媒の存在下で縮合反応させることによって得られ
- 15 る樹脂が用いられる。この際フェノール類としては、フェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、p-第3ブチルフェノール等のフェノール水酸基に対してo-位および／またはp-位に2個または3個の置換可能な核水素原子を有するフェノール類またはこれらの混合物等が用いられ、また酸性触媒としては、しゅう酸、塩酸、マレイン酸等が用いられる。

- 20 未加硫のニトリルゴムとしては、市販品である極高ニトリル含量(ニトリル含量43%以上)、高ニトリル含量(同36~42%)、中高ニトリル含量(同31~35%)、中ニトリル含量(同25~30%)および低ニトリル含量(同24%以下)の各種ニトリルゴムを任意に用いることができるが、好ましくは中高ニトリル含量のものが使用される。

- 25 塩素化ポリエチレンとしては、好ましくは塩素含有量が60~70%程度の高塩素化タイプが用いられる。

以上の各成分は、フェノールキシレリン樹脂またはフェノールビフェニル樹脂100重量部に対して、レゾール型フェノール樹脂が約10～1000重量部、好ましくは約20～400重量部、ノボラック型フェノール樹脂が0～1000重量部、好ましくは0～100重量部、未加硫のニトリルゴムが10～1000重量部、好ましくは20～300重量部、また塩素化ポリエチレンが10～500重量部、好ましくは10～200重量部の割合でそれぞれ用いられる。

レゾール型フェノール樹脂またはこれとノボラック型フェノール樹脂の割合がこれより多い場合には、フロンまたは水に対する接着耐久性が低下し、一方これより少ない割合で用いられると初期における金属面との接着性が低下するようになる。また、未加硫ニトリルゴムがこれより多い割合で用いられると、金属面との接着性が低下する他、粘度上昇が大きく、塗布作業に支障をきたすようになり、一方これより少ない割合で用いられた場合には、接着させるニトリル系ゴムとの相溶性が低下し、接着不良が起こるようになる。さらに、塩素化ポリエチレンがこれより多い割合で用いられると、接着相が脆くなって、強度低下につながり、一方これより少ない割合で用いられると、ゴムとの反応性低下により接着性が悪くなる。

これらの各成分を必須成分とする加硫接着剤組成物は、各成分をメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類またはトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などの有機溶剤単独または混合溶剤に固型分濃度が3～10重量%になるように溶解して液状として調製される。

以上の各成分よりなる加硫接着剤組成物を用いての加硫接着は、加硫接着剤組成物を軟鋼、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウムダイキャスト、黄銅、亜鉛等の金属上、一般には金属板上にこれを塗布し、室温下で風乾させた後、約100～200℃で約5～30分間程度の乾燥を行い、そこに未加硫の(水素化)ニトリルゴム配合物を接合させ、(水素化)ニト

リルゴムの加硫温度である約150～200℃で加圧加硫させることによって行われる。

発明を実施するための最良の形態

- 5 次に、実施例について本発明を説明する。なお、単位は重量部であり、カッコ内の値は固形分重量部を示している。

実施例 1

|    |                               |           |
|----|-------------------------------|-----------|
|    | フェノールキシレリン樹脂                  | 143 (100) |
|    | (明和化成製品MR-7800 固形分70%)        |           |
| 10 | レゾール型フェノール樹脂                  | 67 (40)   |
|    | (大日本インキ化学工業製品AF-2639L 固形分60%) |           |
|    | 未加硫ニトリルゴム(日本合成ゴム製品N-237)      | 40        |
|    | 塩素化ポリエチレン                     | 20        |
|    | (ダイソー製品Z-200 塩素含有量67%)        |           |
| 15 | メチルエチルケトン                     | 1865      |
|    | トルエン                          | 1865      |

実施例 2

|    |                               |           |
|----|-------------------------------|-----------|
|    | フェノールキシレリン樹脂(MR-7800)         | 143 (100) |
| 20 | クレゾール変性ノボラック型フェノール樹脂          | 20 (8)    |
|    | (大日本インキ化学工業製品KA-1053L 固形分40%) |           |
|    | レゾール型フェノール樹脂(AF-2639L)        | 53 (32)   |
|    | 未加硫ニトリルゴム(N-237)              | 40        |
|    | 塩素化ポリエチレン(Z-200)              | 20        |
| 25 | メチルエチルケトン                     | 1862      |
|    | トルエン                          | 1862      |

## 実施例 3

|    |                                 |           |
|----|---------------------------------|-----------|
|    | フェノールビフェニル樹脂                    | 143 (100) |
|    | (明和化成製品MR-7851 固形分70%)          |           |
| 5  | レゾール型フェノール樹脂 (AF-2639L)         | 67 (40)   |
|    | 未加硫ニトリルゴム (N-237)               | 40        |
|    | 塩素化ポリエチレン (Z-200)               | 20        |
|    | メチルエチルケトン                       | 1865      |
|    | トルエン                            | 1865      |
| 10 |                                 |           |
|    | 実施例 4                           |           |
|    | フェノールビフェニル樹脂 (MR-7851)          | 143 (100) |
|    | クレゾール変性ノボラック型フェノール樹脂 (KA-1053L) | 20 (8)    |
|    | レゾール型フェノール樹脂 (AF-2639L)         | 53 (32)   |
| 15 | 未加硫ニトリルゴム (N-237)               | 40        |
|    | 塩素化ポリエチレン (Z-200)               | 20        |
|    | メチルエチルケトン                       | 1862      |
|    | トルエン                            | 1862      |
| 20 | 比較例 1                           |           |
|    | レゾール型フェノール樹脂 (AF-2639L)         | 167 (100) |
|    | 未加硫ニトリルゴム (N-237)               | 28        |
|    | 塩素化ポリエチレン (Z-200)               | 14        |
|    | メチルエチルケトン                       | 916       |
| 25 | トルエン                            | 916       |

## 比較例 2

|    |  |           |
|----|--|-----------|
|    | レゾール型フェノール樹脂 (AF-2639L)                      | 167 (100) |
|    | クレゾールノボラック型エポキシ樹脂<br>(大日本インキ化学工業製品エピクロンN695) | 40        |
| 5  | 未加硫ニトリルゴム (N-237)                            | 40        |
|    | 塩素化ポリエチレン (Z-200)                            | 20        |
|    | メチルエチルケトン                                    | 1867      |
|    | トルエン   | 1867      |
| 10 | 比較例 3  |           |
|    | クレゾール変性ノボラック型フェノール樹脂 (KA-1053L)              | 250 (100) |
|    | レゾール型フェノール樹脂 (AF-2639L)                      | 167 (100) |
|    | 未加硫ニトリルゴム (N-237)                            | 58        |
|    | 塩素化ポリエチレン (Z-200)                            | 29        |
| 15 | メチルエチルケトン                                    | 2618      |
|    | トルエン   | 2618      |

## 比較例 4

|    |                                      |  |
|----|--------------------------------------|--|
|    | 塩素系ゴムベース接着剤 (ロードファーイースト製品ケムロック 252X) |  |
| 20 |                                      |  |

以上の各成分からなる実施例1～4および比較例1～4の加硫接着剤組成物を、リン酸亜鉛処理した軟鋼板上に塗布し、室温条件下に10分間放置して風乾させた後、150℃の焼付温度で10分間の焼付処理が行われた。

|    |   |  |
|----|---|--|
| 25 | これらの加硫接着剤焼付軟鋼板に、下記配合例1～3の未加硫水素化ニトリルゴムコンパウンド(単位は重量部である)を接合させ、180℃、6分間の加圧加硫が行われた。得られた加硫接着物について、初期接着性試 |  |
|----|---|--|



験、耐水試験、耐PAG試験および耐フロン試験が行われた。

初期接着性試験：JIS K6256 90° 剥離試験

耐水試験：JIS K6256 90° 剥離試験片を80℃の温水中に浸せきし、100  
5 時間後に剥離試験を実施

耐PAG試験：JIS K6256 90° 剥離試験を150℃のPAG(ポリアルキレングリ  
コール)オイル中に浸せきし、100時間後に剥離試験を実施

耐フロン試験：接着剤を塗布したJIS K6256 90° 剥離用の金属板上に0.  
5mm厚みのゴムシートを加圧加硫成形して得られたサン  
10 プルを圧力容器中に入れ、そこにフロンガス(R134a)を  
注入し、40℃の環境下に24時間放置後サンプルを取り出  
し、150℃オープン中で1時間加熱し、その際に接着界面  
に発生したフロンガスによる発泡起点の数をカウント

15 (水素化ニトリルゴム配合例1～3)

|   | 配合例1 | 配合例2 | 配合例3 |
|---|------|------|------|
| HNBR(日本ゼオン製品Zetpol2020 ; CN36%)                   | 100  | 100  |      |
| HNBR(           "                   1020 ; CN44%) |      |      | 100  |
| N990カーボンブラック                                      | 10   | 140  |      |
| 20 SRFカーボンブラック                                    |      |      | 51   |
| ホワイトカーボン(比表面積70m <sup>2</sup> /g)                 | 60   |      |      |
| 酸化亜鉛  | 5    | 5    | 5    |
| ステアリン酸  | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| ジフェニルアミン系老化防止剤                                    | 1.5  | 1.5  | 0.5  |
| 25 (大内新興製品ノクラックCD)                                |      |      |      |
| イミダゾール系老化防止剤                                      | 1.5  | 1.5  | 2    |

(大内新興製品ノクラックMB)

|                              |    |    |    |
|------------------------------|----|----|----|
| 1, 3-ジ(第3ブチルパーオキシイソプロピル)     | 10 | 10 | 10 |
| ベンゼン(濃度40%)(日本油脂製品ペロキシモンF40) |    |    |    |
| アジピン酸系可塑剤(旭電化製品RS107)        | 10 | 10 | 2  |
| 5 ビニルシラン化合物(日本ユニカー製品A151)    | 2  |    |    |
| 加工助剤(ヒュルス製品ベステネマー8012)       |    | 5  | 5  |

得られた結果は、次の表1～3に示される。

表 1 (配合例1)

| 10          | 実施例  |      |      |      | 比較例 |     |      |      |
|-------------|------|------|------|------|-----|-----|------|------|
|             | 1    | 2    | 3    | 4    | 1   | 2   | 3    | 4    |
| 〔初期接着性試験〕   |      |      |      |      |     |     |      |      |
| 接着強度(N/mm)  | 18.8 | 18.8 | 18.6 | 18.9 | 8.8 | 6.5 | 18.8 | 18.9 |
| ゴム残率 (%)    | 100  | 100  | 100  | 100  | 10  | 0   | 100  | 100  |
| 15 〔耐水試験〕   |      |      |      |      |     |     |      |      |
| 接着強度(N/mm)  | 18.5 | 18.5 | 18.5 | 18.5 | -   | -   | 18.5 | 10.1 |
| ゴム残率 (%)    | 100  | 100  | 100  | 100  | -   | -   | 100  | 0    |
| 〔耐PAG試験〕    |      |      |      |      |     |     |      |      |
| 接着強度(N/mm)  | 17.5 | 17.5 | 17.5 | 17.5 | -   | -   | 17.5 | 16.5 |
| 20 ゴム残率 (%) | 100  | 100  | 100  | 100  | -   | -   | 100  | 80   |
| 〔耐フロン試験〕    |      |      |      |      |     |     |      |      |
| 発泡数         | 0    | 0    | 0    | 0    | -   | -   | 6    | 20   |

表 2 (配合例2)

| 25 | 実施例 |   |   |   | 比較例 |   |   |   |
|----|-----|---|---|---|-----|---|---|---|
|    | 1   | 2 | 3 | 4 | 1   | 2 | 3 | 4 |

|             |             |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 〔初期接着性〕     |             |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 接着強度 (N/mm) |             | 17.9 | 18.1 | 17.9 | 17.8 | 17.8 | 17.7 | 17.9 | 17.9 |
| ゴム残率 (%)    |             | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| 〔耐水試験〕      |             |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 5           | 接着強度 (N/mm) | 17.5 | 17.3 | 17.1 | 17.3 | 11.1 | 17.1 | 17.5 | 8.5  |
|             | ゴム残率 (%)    | 100  | 95   | 100  | 90   | 20   | 70   | 70   | 0    |
| 〔耐PAG試験〕    |             |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 接着強度 (N/mm) |             | 17.5 | 17.5 | 17.5 | 17.5 | 17.3 | 16.5 | 17.5 | 16.5 |
| ゴム残率 (%)    |             | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 90   | 100  | 70   |
| 10          | 〔耐フロン試験〕    |      |      |      |      |      |      |      |      |
|             | 発泡数         | 0    | 0    | 0    | 0    | 3    | 7    | 5    | 15   |

表 3 (配合例3)

|             |             | 実施例  |      |      |      | 比較例  |      |      |      |
|-------------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|             |             | 1    | 2    | 3    | 4    | 1    | 2    | 3    | 4    |
| 〔初期接着性〕     |             |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 接着強度 (N/mm) |             | 17.1 | 17.2 | 17.1 | 17.3 | 17.0 | 17.2 | 17.2 | 17.2 |
| ゴム残率 (%)    |             | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| 〔耐水試験〕      |             |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 20          | 接着強度 (N/mm) | 16.9 | 16.8 | 16.9 | 16.9 | 14.5 | 15.9 | 15   | 6.5  |
|             | ゴム残率 (%)    | 100  | 100  | 100  | 100  | 50   | 80   | 60   | 0    |
| 〔耐PAG試験〕    |             |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 接着強度 (N/mm) |             | 17   | 16.8 | 16.9 | 16.9 | 16.4 | 16.9 | 16.9 | 12   |
| ゴム残率 (%)    |             | 100  | 100  | 100  | 100  | 90   | 100  | 100  | 60   |
| 25          | 〔耐フロン試験〕    |      |      |      |      |      |      |      |      |
|             | 発泡数         | 0    | 0    | 0    | 0    | 1    | 3    | 6    | 10   |

#### 産業上の利用可能性

- 本発明に係る加硫接着剤組成物は、金属と(水素化)ニトリルゴムとの加硫接着に際し、ニトリル含量が18～48%の(水素化)ニトリルゴムに有効に適用され、さらにフロンガス、ポリアルキレングリコールまたは水などに長時間浸せきした場合にもその接着性の低下が抑えられるといった効果を奏する。この加硫接着剤組成物を用いて加硫接着された金属と(水素化)ニトリルゴムとの複合シール部品は、冷媒用シール等として有効に用いられる。
- 5

## 請 求 の 範 囲

1. フェノールキシレリン樹脂またはフェノールビフェニル樹脂100重量部、レゾール型フェノール樹脂10～1000重量部、ノボラック型フェノール樹脂0～1000重量部、未加硫のニトリルゴム10～1000重量部および
- 5 塩素化ポリエチレン10～500重量部を含有してなる加硫接着剤組成物。
2. 有機溶剤溶液として調製された請求項 1 記載の加硫接着剤組成物。
3. 金属とニトリルゴムまたは水素化ニトリルゴムとの加硫接着に用いられる請求項 1 または 2 記載の加硫接着剤組成物。
4. 請求項 1 または 2 記載の加硫接着剤組成物を用いて加硫接着された
- 10 金属とニトリルゴムまたは水素化ニトリルゴムとの複合シール部品。
5. 冷媒用シールとして用いられる請求項 4 記載の複合シール部品。

## 補正書の請求の範囲

[2003年11月25日(25.11.03)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲3は取り下げられた；出願当初の請求の範囲1は補正された；他の請求の範囲は変更なし。  
(1頁)]

1. (補正後) 1,4-ビス(アルコキシメチル)ベンゼンと2,4-位に少なくとも1個のメチロール基を有するフェノールとの重縮合反応物であるメチロール基含有フェノールキシレリン樹脂または4,4'-ビス(アルコキシメチル)ビフェニルと2,4-位に少なくとも1個のメチロール基を有するフェノールとの重縮合反応物であるメチロール基含有フェノールビフェニル樹脂100重量部、レゾール型フェノール樹脂10～1000重量部、ノボラック型フェノール樹脂0～1000重量部、未加硫のニトリルゴム10～1000重量部および塩素化ポリエチレン10～500重量部を含有してなる、金属とニトリル含量が18～48%のニトリルゴムまたは水素化ニトリルゴムとの加硫接着に用いられる加硫接着剤組成物。
2. 有機溶剤溶液として調製された請求項1記載の加硫接着剤組成物。
3. (削除)
4. 請求項1または2記載の加硫接着剤組成物を用いて加硫接着された金属とニトリルゴムまたは水素化ニトリルゴムとの複合シール部品。
5. 冷媒用シールとして用いられる請求項4記載の複合シール部品。

## 条約第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項を同第3項に規定されていた金属とニトリルゴムまたは水素化ニトリルゴムとの加硫接着に用いられる加硫接着剤組成物に限定すると共に、その1成分として用いられるフェノールキシレリン樹脂またはフェノールビフェニル樹脂はそれぞれ1,4-ビス(アルコキシメチル)ベンゼンまたは4,4'-ビス(アルコキシメチル)ビフェニルと2,4-位に少なくとも1個のメチロール基を有するフェノールとの重縮合反応物であって、メチロール基を含有するものに限定した。

引用された各引用例には、メチロール基を有するフェノールキシレリン樹脂またはフェノールビフェニル樹脂を必須成分とする加硫接着剤組成物が金属とニトリル含量18~48%のニトリルゴムまたは水素化ニトリルゴムとの加硫接着に用いられた場合、耐フロン性などにすぐれた金属-(水素化)ニトリルゴム複合シール部品を与えることができ、このためこの複合シール部品は冷媒用シールとして有効に用いられることが、何ら開示されていない。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10829

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C09J165/00, C09J161/08, C09J109/02, B32B15/06, B32B25/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C09J165/00, C09J161/08, C09J109/02, B32B15/06, B32B25/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                       | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| E, X      | JP 2003-261850 A (NOK Corp.),<br>19 September, 2003 (19.09.03),<br>Claims<br>(Family: none)              | 1-5                   |
| Y         | JP 6-306340 A (NOK Corp.),<br>01 November, 1994 (01.11.94),<br>Claims; Par. No. [0002]<br>(Family: none) | 1-5                   |
| Y         | JP 8-302323 A (NOK Corp.),<br>19 November, 1996 (19.11.96),<br>Claims; Par. No. [0002]<br>(Family: none) | 1-5                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 September, 2003 (19.09.03)

Date of mailing of the international search report  
07 October, 2003 (07.10.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10829

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | JP 1-168781 A (NOK Corp.),<br>04 July, 1989 (04.07.89),<br>Claims<br>(Family: none)  | 1-5                   |
| Y         | JP 63-295691 A (NOK Corp.),<br>02 December, 1988 (02.12.88),<br>Claims<br>(Family: none)   | 1-5                   |
| Y         | EP 1221451 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.),<br>10 July, 2002 (10.07.02),<br>Claims; Par. No. [0003]<br>& JP 2002-275248 A                                  | 1-5                   |
| Y         | JP 7-48426 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.),<br>21 February, 1995 (21.02.95),<br>Claims; Par. No. [0001]<br>(Family: none)                            | 1-5                   |
| A         | WO 95/19402 A1 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING<br>CO.),<br>20 July, 1995 (20.07.95),<br>Claims<br>& JP 9-508929 A & EP 740692 A1<br>& US 5667858 A | 1-5                   |
| A         | EP 83218 A1 (RAYCHEM CORP.),<br>06 July, 1983 (06.07.83),<br>Claims<br>& JP 58-118870 A  | 1-5                   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10829

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common to claims 1-5 is the composition described in claim 1, i.e., "a vulcanizable adhesive composition which comprises 100 parts by weight of a phenol-xylylene resin or phenol-biphenyl resin, 10 to 1,000 parts by weight of a resol resin, 0 to 1,000 parts by weight of a phenolic novolak, 10 to 1,000 parts by weight of a green nitrile rubber, and 10 to 500 parts by weight of chlorinated polyethylene." However, as a result of a partial search, the common matter was found to involve neither novelty nor any inventive step because it is disclosed in the documents shown in the attached sheet or it can be easily conceived by persons skilled in the art on the basis of the (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10829

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

inventions disclosed in the documents. The matter cannot hence be regarded as a special technical feature in the meaning of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT.

Furthermore, any other common matter is not considered to be regarded as a special technical feature. Consequently, claims 1-5 cannot be considered to be a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09J165/00, C09J161/08, C09J109/02, B32B 15/06, B32B25/14

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09J165/00, C09J161/08, C09J109/02, B32B 15/06, B32B25/14

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| E, X            | JP 2003-261850 A (エヌオーケー株式会社) 2003.09.19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)        | 1-5              |
| Y               | JP 6-306340 A (エヌオーケー株式会社) 1994.11.01, 特許請求の範囲, 段落【0002】 (ファミリーなし) | 1-5              |
| Y               | JP 8-302323 A (エヌオーケー株式会社) 1996.11.19, 特許請求の範囲, 段落【0002】           | 1-5              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.09.03

国際調査報告の発送日

07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄利

4V 8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

## C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
|                 | (ファミリーなし)  |                  |
| Y               | J P 1-168781 A (エヌオーケー株式会社) 1989.<br>07.04, 特許請求の範囲<br>(ファミリーなし)   | 1-5              |
| Y               | J P 63-295691 A (エヌオーケー株式会社) 198<br>8.12.02, 特許請求の範囲<br>(ファミリーなし)  | 1-5              |
| Y               | EP 1221451 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.) 200<br>2.07.10, Claims, 【0003】<br>& J P 2002-275248 A   | 1-5              |
| Y               | J P 7-48426 A (三井東圧化学株式会社) 1995. 0<br>2.21, 特許請求の範囲, 段落【0001】<br>(ファミリーなし)   | 1-5              |
| A               | WO 95/19402 A1 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTU<br>RING COMPANY) 1995. 07. 20, CLAIMS<br>& J P 9-508929 A<br>& EP 740692 A1<br>& US 5667858 A | 1-5              |
| A               | EP 83218 A1 (RAYCHEM CORPORATION) 1983. 0<br>7.06, CLAIMS<br>& J P 58-118870 A   | 1-5              |

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-5に共通な事項は、請求の範囲1に記載された「フェノールキシレリン樹脂またはフェノールビフェニル樹脂100重量部、レゾール型フェノール樹脂10~1000重量部、ノボラック型フェノール樹脂0~1000重量部、未加硫のニトリルゴム10~1000重量部および塩素化ポリエチレン10~500重量部を含有してなる加硫接着剤組成物」であるが、部分的調査の結果、上記共通の事項は、別紙に記載された各文献に開示されているか、各文献に開示されている発明から当業者が容易に発明し得たものであるから、新規性及び進歩性を有しておらず、PCT施行規則13.2における特別な技術的特徴であるとはいえない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

## (第II欄の続き)

また、他に特別な技術的特徴となりうる共通の事項が存在するものとも認められないから、請求の範囲1-5が、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であると認めることができない。